

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007334

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-143601

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO
NEGORO MASAYUKI
TANAKA MITSUTOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution making possible to manufacture a lithium secondary battery improved in charging/discharging cycle.

SOLUTION: 1 to 20 g of the compound represented by a chemical formula of $R11-CH(-R12)(-R13)$ is added to a nonaqueous electrolytic solution containing a nonaqueous solvent and lithium salt per 1 kg of the electrolytic solution. [R11 symbolizes substituted or non-substituted aryl group. R12 symbolizes substituted or non-substituted alkyl group, substituted or non-substituted alkenyl group, substituted or non-substituted alkynyl group, substituted or non-substituted allalkyl group, substituted or non-substituted aryl group, or substituted or non-substituted heterocyclic residue. R13 symbolizes hydrogen atom, substituted or non-substituted alkyl group, substituted or non-substituted alkenyl group, substituted or non-substituted alkynyl group, substituted or non-substituted allalkyl group, or substituted or non-substituted heterocyclic residue. R11 and R12, or R12 and R13 are chemically bonded together to form a ring].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3417411

[Date of registration] 11.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 23.03.2005

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3417411号
(P3417411)

(45)発行日 平成15年 6 月16日 (2003. 6. 16)

(24)登録日 平成15年 4 月11日 (2003. 4. 11)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2002-143601(P2002-143601)

(62)分割の表示 特願平8-230072の分割

(22)出願日 平成 8 年 8 月30日 (1996. 8. 30)

(65)公開番号 特開2003-7334(P2003-7334A)

(43)公開日 平成15年 1 月10日 (2003. 1. 10)

審査請求日 平成14年 5 月17日 (2002. 5. 17)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フィルム株式会社内

(72)発明者 根来 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フィルム株式会社内

(72)発明者 田中 光利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

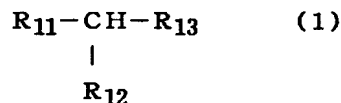
(54)【発明の名称】 非水電解液及びリチウム二次電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、下記一般式 (1) で表わされる化合物を非水電解液 1 k g あたり 1 g 以上、2 0 g 以下の量にて含有するリチウム二次電池用非水電解液：

【化 1】



〔R₁₁は、総炭素数 6 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアリール基を表わし；

R₁₂は、総炭素数 1 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数 2 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルケニル基、総炭素数 2 乃至 2 4 の置換もしくは無置

2

換のアルキニル基、総炭素数 7 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアラルキル基、総炭素数 6 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアリール基、あるいは総炭素数 3 乃至 2 4 の置換もしくは無置換の複素環残基を表わす；そして R₁₃は、水素原子、総炭素数 1 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数 2 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルケニル基、総炭素数 2 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルキニル基、総炭素数 7 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアラルキル基、あるいは総炭素数 3 乃至 2 4 の置換もしくは無置換の複素環残基を表わす、但し、R₁₁と R₁₂または R₁₂と R₁₃とは互いに結合して環を形成している〕。

10

【請求項 2】 一般式 (1) の R₁₂が、総炭素数 1 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数 2 乃至 2 4 の置換もしくは無置換のアルケニル基、あるいは

3

総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基である、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項3】 一般式(1)の R_{12} が、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基であって、 R_{13} が、水素原子、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基である、請求項2に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項4】 一般式(1)の化合物が下記化合物のうちのいずれかである請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液：

1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、
9, 10-ジヒドロアントラセン、
インダン、
インデン、
9, 10-ジヒドロフェナントレン、
アセナフテン、
シクロヘキシルベンゼン、
1, 2-ジヒドロナフタレン、
ドデカヒドロトリフェニレン、
1-フェニル-3, 4-ジヒドロナフタレン、
フルオレン。

【請求項5】 容器内に正極、負極、そして請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の非水電解液が充填されているリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高電圧、高容量かつ充放電サイクル特性に優れる非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムを利用する非水電解液二次電池（リチウム二次電池）はリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極および負極、リチウム塩を含む非水電解液、およびこれらを適切に保持、隔離する部材から構成される。リチウムが軽量かつ極めて卑な電位を有するため、リチウムまたはリチウム合金を負極とする二次電池は高電圧、高容量という優れた特徴を有する反面、デンドライトが析出し短絡しやすいという欠点も有していた。負極に炭素材料を有する電池は、長期にわたって充放電を繰り返した際の容量の低下の度合いが小さいというサイクル特性の向上は認められるものの、リチウム金属を負極に用いた電池程の高容量にはほど遠い。一方、非晶質の酸化物もしくはカルコゲン化合物を負極材料に用いた場合、リチウムの吸蔵量が飛躍的に増大し極めて容量の高い優れた二次電池が得られる。しかしながらこの電池では長期にわたって充放電を繰り返すと、容量の低下がみられるという問題があった。長期にわたって充放電を繰り返した際の充放電特性（サイクル特性）を改良する試みは、様々な観点から検討されている。電

4

解液に特定の化合物を添加してサイクル特性を向上させる試みも多数検討され、例えば、特開平6-84523号、84524号、333595号明細書にはアミン類を添加する事が、特開平5-234618号明細書にはリチウムに対する配位性基を有する化合物を添加する事が記載されているが、サイクル性の改良効果は十分とは言い難く、更なる向上が望まれていた。

【0003】

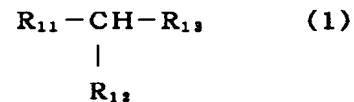
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、リチウム二次電池のサイクル性を向上させることであり、特に、非晶質の酸化物もしくはカルコゲン化合物を負極材料に用いたリチウム二次電池のサイクル性を向上させることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合物である非水溶媒と、リチウム塩とを含む非水電解液であって、下記一般式(1)で表わされる化合物を非水電解液1kgあたり1g以上、20g以下の量にて含有する非水電解液にある。

【0005】

【化2】



【0006】 [R_{11} は、総炭素数6乃至24の置換もしくは無置換のアリール基を表わし； R_{12} は、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルケニル基、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基、総炭素数7乃至24の置換もしくは無置換のアラルキル基、総炭素数6乃至24の置換もしくは無置換のアリール基、あるいは総炭素数3乃至24の置換もしくは無置換の複素環残基を表わす；そして R_{13} は、水素原子、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルケニル基、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基、総炭素数7乃至24の置換もしくは無置換のアラルキル基、あるいは総炭素数3乃至24の置換もしくは無置換の複素環残基を表わす、但し、 R_{11} と R_{12} または R_{12} と R_{13} とは互いに結合して環を形成している]。

【0007】 本発明の非水電解液において、一般式

(1)の R_{12} が、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルケニル基、あるいは総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基であることが好ましい。

【0008】 また、本発明の非水電解液において、一般式(1)の R_{12} が、総炭素数1乃至24の置換もしくは

5

無置換のアルキル基であって、 R_{13} が、水素原子、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基であることが好ましい。

【0009】また、本発明の非水電解液において、一般式(1)の化合物が下記化合物のうちのいずれかであることが好ましい。なお、括弧内の番号は、後記の化合物の構造式に付された番号に一致する。

【0010】1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン (化合物番号12)

9, 10-ジヒドロアントラセン (化合物番号13)

インダン (化合物番号16)

インデン (化合物番号17)

9, 10-ジヒドロフェナントレン (化合物番号18)

アセナフテン (化合物番号20)

シクロヘキシルベンゼン (化合物番号24)

1, 2-ジヒドロナフタレン (化合物番号28)

ドデカヒドロトリフェニレン (化合物番号30)

1-フェニル-3, 4-ジヒドロナフタレン (化合物番号33)

フルオレン (化合物番号34)。

【0011】本発明はまた、容器内に正極、負極、そして上記本発明の非水電解液が充填されているリチウム二次電池にもある。

【0012】リチウム二次電池では充電時、正極はリチウムイオンと電子を放出する事により電位が上昇し、負極はリチウムイオンと電子を吸蔵する事により電位が下降し、電気エネルギーが蓄えられる。放電時は上記の逆反応により電気エネルギーが放出される。一連の電気化学反応は可逆的である事が理想であるが、現実には充放電の繰り返しによって電池内部での不可逆的な化学変化が避けられないため、容量低下など電池性能の劣化が起きる。本発明者らは、かかる電池性能の劣化の主要因は正極上で電解液溶媒が酸化分解し、該分解物が正極上に徐々に堆積するなどして電池内部での望ましい電気化学反応を阻害するためではないかと推測した。というのもリチウム含有遷移金属酸化物を活物質として含む正極は電位の上昇にともなって酸化的となり、活性酸素等の強酸化剤を発生し易くなるものと考えられるからである。電解液溶媒の酸化分解を防ぐ目的で種々の化合物を添加してその効果を調べた結果、上記一般式(1)の化合物が極めて有効である事を見出し本発明をなすに至った。

【0013】以下、一般式(1)の化合物について詳しく説明する。一般式(1)において R_{11} は総炭素数6ないし24の置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、アンスリル基など)を表す。

【0014】 R_{12} は、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基(メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基など)、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルケニル基(ビニル

6

基、アリル基、1-デセン-10-イル基、シクロペンタジエニル基など)、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基(エチニル基、プロパギル基、1-エチニルシクロヘキシル基など)、総炭素数7乃至24の置換もしくは無置換のアラルキル基(ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基など)、総炭素数6乃至24の置換もしくは無置換のアリール基(フェニル基、ナフチル基、アンスリル基など)、または総炭素数3乃至24の置換もしくは無置換の複素環残基(ピリジル基、キノリル基、イミダゾリル基、インダゾリル基、フリル基、チエニル基、チアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-チアゾリニル基など)を表す。これらのうちアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が好ましい。

【0015】 R_{13} は水素原子、総炭素数1乃至24の置換もしくは無置換のアルキル基(メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基など)、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルケニル基(ビニル基、アリル基、1-デセン-10-イル基、シクロペンタジエニル基など)、総炭素数2乃至24の置換もしくは無置換のアルキニル基(エチニル基、プロパギル基、1-エチニルシクロヘキシル基など)、総炭素数7乃至24の置換もしくは無置換のアラルキル基(ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基など)、または総炭素数3乃至24の置換もしくは無置換の複素環残基(ピリジル基、キノリル基、イミダゾリル基、インダゾリル基、フリル基、チエニル基、チアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-チアゾリニル基など)を表す。

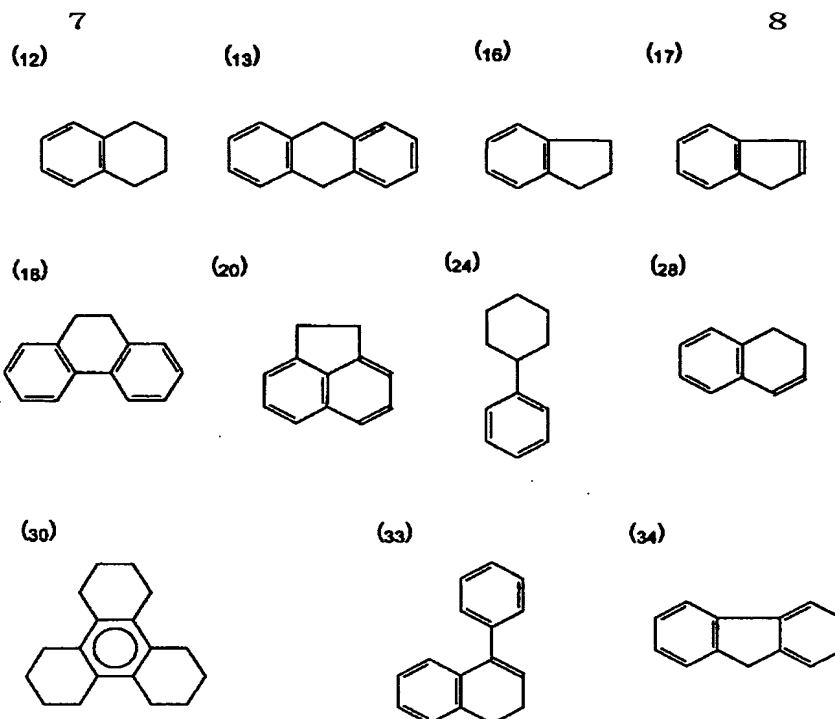
【0016】置換基は特に限定されないが、電子供与基が好ましい。電子供与基とはハメットのシグマ値が0より小さい基を指す。ハメットのシグマ値は有機化学では広く認知されており、例えば稲本直樹著「ハメット則」(丸善)等多くの参考文献が知られている。電子供与基の中では特にアルキル基が好ましい。 R_{11} と R_{12} または R_{12} と R_{13} とは互いに結合して環を形成している。

【0017】一般式(1)の化合物がなぜサイクル性を向上しているのかという理由については推測の域を出ないが、アリール基に隣接する炭素上の水素原子がラジカルとして引き抜かれ易い事から考えて、一般式(1)の化合物が正極で発生した活性酸素と優先的に反応することにより、電解液溶媒の分解を防止しているものと思われる。

【0018】次に一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されない。

【0019】

【化3】



【0020】一般式(1)で表される化合物のほとんどは試薬として入手可能である。代表的な試薬メーカーもしくは代理店としては和光純薬工業(株)、東京化成工業(株)、シグマアルドリッチジャパン(株)等が挙げられる。

【0021】次に一般式(1)で表される化合物の添加方法、添加量について説明する。一般式(1)で表される化合物は正極、負極、電解質のいずれに添加しても良いが、推定される作用機構から考えて電解液に添加する事が好ましい。添加量は、電解液1kg中1g乃至20gである。好ましくは電解液1kg中5gないし20gである。

【0022】以下、本発明の非水電解液二次電池の製造方法について説明する。本発明の非水電解液二次電池は、正負の電極シートをセパレーターと共に巻回したものの(巻回群)を電池缶に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液を注入した後封口して作成する。また、必要に応じて各種の部材(封口板、リード板、ガスケット、外装材等)が用いられる。

【0023】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極(あるいは負極)材料および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことができる。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜分散剤、充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加して

も良い。塗布は種々の方法で行うことができるが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000μmである。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることができる。乾燥温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。乾燥後の含有量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0024】本発明で用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3

乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.7\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）である。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ $x=0.7\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）があげられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0025】本発明の負極材料は周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質のカルコゲン化合物または酸化物であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で 2θ 値 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0026】本発明で用いられる好ましい負極材料は下記一般式(0)で表される。



式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 M^4 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 M^6 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。 p 、 q は各々0.001~1.0であり、好ましくは0.01~0.5であり、特に好ましくは0.1~0.2である。 r は1~50であり、好ましくは1~26であ

り、特に好ましくは1~6である。 M^1 、 M^2 の価数は特に限定されることはなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。また M^1 、 M^2 、 M^4 の比は M^2 および M^4 が M^1 に対して0.001~1.0モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じ M^6 の量（一般式(3)における r の値）も連続的に変化する。

【0027】上記に挙げた化合物の中でも、下記一般式(4)で表されるSnを主体とする非晶質酸化物もしくは硫化物が好ましい。



式中、 M^3 はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。 M^5 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。 M^7 はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、Oが好ましい。 p 、 q は各々0.01~0.5であり、好ましくは0.1~0.2である。 r は1~20であり、好ましくは1~6である。当然の事ながら各条件の好ましいもの同士の組み合わせが最も好ましい。

【0028】本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnの価数が2価で存在する化合物である。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴(NMR)測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn(0価のSn)はSn(CH₃)₄に対して7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、SnO(=2価)では100ppm付近、SnO₂(=4価)では-600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合、ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので¹¹⁹Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。

【0029】なお本発明の負極材料には微量の不純物元素を意図的に混入しても良い。不純物元素としては例えば、遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や周期表17族元素(F、Cl)などが挙げられる。また電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでも良い。

【0030】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na

11

0.2O_{3.7}, SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}, SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}, SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}, SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}, SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}.

【0031】SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}, SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}, SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}, SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}, SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}, SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}, SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}, SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}, SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O₃, SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}, SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}, SnPBa_{0.08}O_{3.58}, SnPK_{0.1}O_{3.55}, SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}, SnPCs_{0.1}O_{3.55}, SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}, SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}, SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}, SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}, SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}.

【0032】Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}, Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}, Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}, Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}, Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}, Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}, Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}, Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}, Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}, Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}, Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}, Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}.

【0033】SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}, SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}, SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.55}, SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}, SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}, SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}, S

12

nSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}, SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O₃, SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O₃, SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}, SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}, SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}, SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}.

【0034】Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}, Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}, Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}.

【0035】本発明の負極材料は焼成法または溶接法にて合成することができる。例えば焼成法について詳細に説明するとM¹化合物、M²化合物とM⁴化合物(M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M⁴はMg、Ca、Sr、Ba)を混合し、焼成すればよい。

【0036】Sn化合物としてはたとえばSnO、SnO₂、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃・H₂O、Sn₈O₁₅、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、燐酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。Si化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえばGeO₂、GeO、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえばPbO₂、PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジ(イソプロポキシド)等を挙げることができる。P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。Al化合物としてはたとえば酸化アルミニウム(α-アルミナ、β-アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜テルル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホ

ウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。Sb化合物としてはたとえば三酸化ニアンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。Mg、Ca、Sr、Ba化合物としては、各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。

【0037】焼成条件としては、昇温速度が毎分4℃以上、200℃以下であることが好ましい。好ましい焼成温度は300℃以上、1500℃以下である。好ましい焼成時間は10分以上、50時間以下である。降温速度は毎分2℃以上、200℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法、Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0038】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0039】本発明の負極材料は粉碎、分級して所定の粒子サイズに整えられる。粉碎、分級には良く知られた粉碎機や分級機(例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩など)が用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いることができる。平均粒子サイズ0.1~60μmが好ましく、1.0~30μmが特に好ましく、2.0~20μmがさらに好ましい。

【0040】本発明で使用される導電剤は、構成された

電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェースピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6~50重量%であることが好ましい。特に6~30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、6~20重量%であることが特に好ましい。

【0041】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぶん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マイレン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来

る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は単独または混合して用いる事が出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0042】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0043】本発明で使用する集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0044】本発明で使用するセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オフィレン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン（登録商標）の混合体、ポリエチレンとテフロン（登録商標）の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0045】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で使用するリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を挙げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも LiBF_4 及び/あるいは LiPF_6 を溶解したものが好まし

い。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0046】本発明で使用する溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。

【0047】本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0048】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリ

マーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0049】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、
10 硫黄、キノイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、
20 二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0050】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適正を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0051】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒によりリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0052】本発明で使用する電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼版、ステンレス鋼版（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS430、SUS444等）、
40 ニッケルメッキを施したステンレス鋼版（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼版、ニッケルメッキを施した鉄鋼版が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼版、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガasket等の部材に切り込みを入れる方法も

利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

【0053】本発明で使用するリード版には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、
リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流または交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0054】本発明で使用するガasketは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0055】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0056】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、
40 リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0057】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0058】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく

説明するが、発明の趣旨を超えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0059】〔実施例－1〕

〔正極合剤ペーストの作成〕正極材料； LiCoO_2 （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナるつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5 μm 、洗浄品50gを100mlの水に分散したときの分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/g）を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50g加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0060】〔負極合剤ペーストの作成〕負極材料； $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.58}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミル粉碎したもの、平均粒径4.5 μm 、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%カルボキシメチルセルロース水溶液5

表1 電解液

電解液番号	添 加 剤	添加濃度（重量%）
1	なし	—
7	例示化合物（12）	1
8	例示化合物（13）	1
11	例示化合物（16）	1
12	例示化合物（17）	1
14	例示化合物（20）	1
15	例示化合物（12）	0.2
16	例示化合物（12）	0.5
17	例示化合物（12）	2

0g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

【0061】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m²、圧縮後のシートの厚みが280 μm になるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて十分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20 μm の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、塗布量70g/m²、圧縮後のシートの厚みが90 μm である負極シートを作成した。

【0062】〔電解液調製〕アルゴン雰囲気で、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチル（ジエチルカーボネート）をいれ、これに液温が30℃を超えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレン（エチレンカーボネート）を少量ずつ溶解した。次に、0.4gの LiBF_4 、12.1gの LiPF_6 を液温が30℃を超えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液（電解液1）は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。さらにこの電解液1を表1に記載の化合物を所定濃度になるようにそれぞれ溶解させて、電解液1、7、8、11、12、14～17を調製した。

【0063】

〔表1〕

【0064】〔シリンダー電池の作成〕正極シート、微孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーター、負極シ

トおよびセパレーターの順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメツ

キを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納したものを9個用意した。各々の電池缶内に電解液をそれぞれ注入し、正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかして円筒型電池を作成した。上記の方法で作成した電池について、電流密度4.8mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電を繰り返し、各サイクルにおける放電容量を求めた。表2に、作成した電池の相対容量（各電池の1サイクル目の容量を電池1の容量で規格化したもの）およびサイクル性（各電池の1サイクル目の放電容量に対する300サイクルめの放電容量の割合）を示した。

【0065】【実施例-2】負極材料として黒鉛粉末を

表2 作成した非水2次電池の性能

電解液番号	添 加 剤	添加濃度（重量%）	相対容量	サイクル性
1	なし	—	1	0.65
7	例示化合物（12）	1	0.99	0.85
8	例示化合物（13）	1	0.99	0.84
11	例示化合物（16）	1	1.02	0.81
12	例示化合物（17）	1	0.99	0.83
14	例示化合物（20）	1	1.00	0.85
15	例示化合物（12）	0.2	1.00	0.71
16	例示化合物（12）	0.5	0.99	0.75
17	例示化合物（12）	2	0.98	0.82

【0067】

【表3】

表3 作成した非水2次電池の性能

電解液番号	添 加 剤	添加濃度（重量%）	相対容量	サイクル性
1a	なし	—	0.83	0.70
7a	例示化合物（12）	1	0.84	0.71
8a	例示化合物（13）	1	0.83	0.70

【0068】表2と表3より、一般式（1）で表される化合物を添加した場合サイクル性を向上する事がわかる。例示化合物（12）について添加量の効果を見ると添加濃度が1重量パーセントの場合がサイクル性が良好で、負極材料として黒鉛を用いた場合は初めから容量が小さい。

【0069】

【発明の効果】本発明の化合物を用いれば容量が高く、充放電繰り返しによる放電容量の低下の少ない非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

用いる以外は実施例1と同様の方法で円筒型電池（電池番号1a、7a、8a）を作成した。上記の方法で作成した電池について、電流密度4.8mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電を繰り返し、各サイクルにおける放電容量を求めた。表3に、作成した電池の相対容量（各電池の1サイクル目の容量を表2の電池1の容量で規格化したもの）およびサイクル性（各電池の1サイクル目の放電容量に対する300サイクルめの放電容量の割合）を示した。

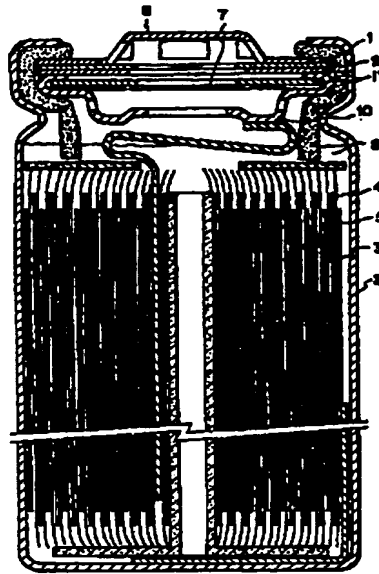
【0066】

【表2】

【符号の説明】

- 1 ポリプロピレン製ガスケット
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる電池蓋
- 9 PTC素子
- 10 内部フタ体
- 11 リング

【図1】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平6-150970 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, D B 名)

H01M 10/40

H01M 6/16

CA (S T N)